Kondensation von Dinitrilen mit Isatinsäure, o-Amidoacetophenon und o-Amidobenzaldehyd zu Chinolinderivaten.

Inaugural-Dissertation

der hohen philosophischen Fakultät

der Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Gustav Haensel

aus Pirna.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 1908.

Borna-Leipzig

Buchdruckerei Robert Noske

1909.

Meiner Frau und meinen Eltern

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet

Inhaltsverzeichnis.

Seite

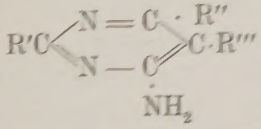
1. Historischer Teil . . . . . 7—13
2. Spezieller Teil . . . . . 14—42
   a) Einleitung . . . . . 14—16
   b) Theoretischer Teil . . . . . 17—19
   c) Experimenteller Teil . . . . . 20—42

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543504_0032

Historischer Teil.

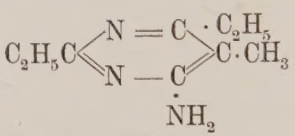
Im Jahre 1880 veröffentlichte E. von Meyer im Journal für praktische Chemie eine Abhandlung über „Kyanäthin und daraus hervorgehende neue Basen“.[1] Das erste Kyanalkin (Kyanäthin) hatten zwar Frankland und Kolbe[2] durch Einwirkung von Kalium auf Cyanäthyl entdeckt, während A. G. Bayer[3] das dem Kyanäthin homologe trimolekulare Cyanmethyl entdeckte, aber keiner der drei Forscher vermochte Klarheit und Sicherheit in die Bildungsweise und Konstitution dieser Körper zu bringen. Erst durch E. von Meyer wurde der Wissenschaft der Aufbau und die Natur dieser Körperklasse erschlossen. Der obenerwähnten Veröffentlichung folgten andere Arbeiten,[4] in denen E. von Meyer einwandfrei nachwies, daß die Kyanalkine folgende allgemeine Konstitution besitzen:



wobei R', R'', R''' Alkyl bedeutet, diese Körper also als Abkömmlinge des Miazins oder Pyrimidins anzusehen sind. Das Kyanäthin, das am eingehendsten untersucht wurde, wäre nach dieser Grundformel:

---

[1] J. f. prakt. Chemie 22, 216.
[2] Lieb. Ann. 65, 269.
[3] Ber. 2, 319; 4, 176.
[4] J. f. prakt. Chemie 26, 337; 37, 411; 38, 584; 39, 156; 39, 262.



2,4-Diäthyl-5-methyl-6-amido-Pyrimidin.

Im Laufe dieser Untersuchungen entdeckte E. von Meyer noch eine neue Körperklasse: die dimolekularen Nitrile. Er fand nämlich folgendes: Läßt man Natrium auf unverdünnte Alkylcyanide einwirken, so entstehen in der Hauptsache die oben beschriebenen Kyanalkine. Ändert man aber die Versuchsbedingungen, indem man das Reaktionsgemisch mit einem indifferenten Lösungsmittel verdünnt, z. B. mit Benzol oder Äther, und dadurch bei der Reaktion Temperaturerniedrigung erzielt, so ist das Endresultat ein anderes; man erhält dimolekulare Nitrile. Es war ein weites, fruchtbares Gebiet, das sich mit dieser Entdeckung dem Forscher eröffnete. Dies beweisen die zahlreichen Arbeiten und Untersuchungen E. von Meyers über die Entstehungsweise, Konstitution und das chemische Verhalten der dimolekularen Nitrile und ihrer Abkömmlinge,[1]) wobei er von einem großen Kreis begeisterter Schüler unterstützt wurde.

Das einfachste dimolekulare Nitril ist das Acetodinitril. Seine Bildungsweise ist folgende:

$$CH_3CN + Na = NaCN + CH_3$$
$$CH_3CN + Na = CH_2Na\cdot CN + H$$
$$CH_3 + H = CH_4$$

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CN \\ + \\ CH_2Na\cdot CN \end{array} = \begin{array}{l} CH_3\cdot C = NNa \\ \quad\quad | \\ H_2C\cdot CN \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_3\cdot C = NH \\ \quad\quad | \\ H_2C\cdot CN. \end{array} + NaOH.$$

Für die Dinitrile wurde dann folgende Grundformel aufgestellt:

---

[1]) J. f. prakt. Chemie 37, 411; 38, 337. 388; 39, 188; 52, 81; 67, 342; 70, 560; Berichte d. Sächs. Gesellsch. d. Wissensch., Leipzig, Bd. 60.

$$\begin{array}{l} R \cdot C = NH \\ | \\ R'CH \cdot CN \end{array}$$

wobei R′ auch H sein kann. Durch Variierung der Komponenten: Einwirkung von zwei verschiedenen Fettsäurenitrilen oder Einwirkung von einem Molekül Fettsäurenitril auf ein Molekül aromatisches Nitril wurden die verschiedensten Dinitrile dargestellt. Die Entstehungsweise verlief analog der für die Bildung des Acetodinitrils aufgestellten Formel. Es seien genannt: Acetodinitril,[1]) Dipropionnitril,[2]) Acetopropionnitril,[3]) Benzodiacetonitril,[4]) Benzopropiondinitril,[5]) p-Toludiacetonitril,[6]) p-Tolupropiondinitril.[7])

E. von Meyer erkannte in den neuen Verbindungen Körper von weitgehender Reaktionsfähigkeit, begründet vor allem auch durch das Vermögen, in zwei tautomeren Formen, d. h. bald als Imido-, bald als Amidoverbindung auftreten zu können. Für die beiden am meisten zu Untersuchungen gebrauchten Dinitrile, für das Acetodinitril und das Benzoacetodinitril, wurden infolgedessen folgende Formeln aufgestellt:

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot C = NH \\ | \\ H_2C \cdot CN \end{array}$$

Acetodinitril oder Imidoäthylacetonitril.

Tautomere Form:

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot C - NH_2 \\ \| \\ HC \cdot CN \end{array}$$

β-Amidokrotonnitril

---

[1]) J. f. prakt. Chemie 39, 230.
[2]) J. f. prakt. Chemie 38, 336, 39, 190.
[3]) Probst, Diss. Leipzig.
[4]) J. f. prakt. Chemie 39, 243.
[5]) J. f. prakt. Chemie 39, 189/190.
[6]) J. f. prakt. Chemie 39, 189.
[7]) J. f. prakt. Chemie 52, 115.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C = NH \\ \quad\quad | \\ \quad H_2C \cdot CN \end{array}$$

Benzoacetodinitril oder Imidobenzylacetonitril, tautomere Form:

$$\begin{array}{l} C_6H_5C - NH_2 \\ \quad\quad \| \\ \quad\quad HC \cdot CN \end{array}$$

β-Amidozimtsäurenitril.

Wahrscheinlich muß man auch bei den anderen Dinitrilen ähnliche tautomere Formen annehmen. Aus dieser Konstitution der Dinitrile und aus der Fähigkeit, in zwei tautomeren Modifikationen aufzutreten, erkennt man wohl leicht die chemische Verwandtschaft mit dem Acetessigester:

CH_3	CH_3
|	|
$C = NH$	$C = O$
|	|
CH_2	CH_2
|	|
CN	$CO_2C_2H_5$
Acetodinitril.	Acetessigester.

Hieraus erklärt sich auch die große Reaktionsfähigkeit der Dinitrile, und man täuschte sich nicht in der Annahme, daß sie sich in vielen Fällen bei chemischen Umsetzungen ganz analog dem Acetessigester verhalten würden. Im folgenden sei es mir gestattet, die große chemische Beweglichkeit der Dinitrile und die daraus resultierende vielseitige Anwendungsmöglichkeit derselben in der organischen Chemie an einigen Beispielen kurz zu zeigen.

Burns[1]) behandelte die Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetodinitril und Benzoacetodinitril. Er erhielt Methyl- bezw. Phenylisoxazolonimide über die Oxime als Zwischen-

[1]) J. f. prakt. Chemie 47, 105 ff.

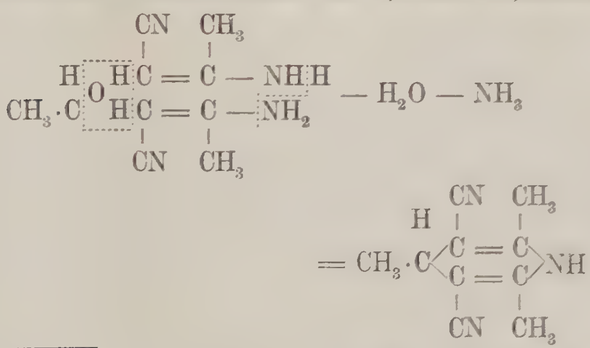
produkte. Schumacher[1]) erhielt bei der Einwirkung von Salzen von Arylaminen auf Acetodinitril Körper folgender Konstitution:

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot C = NAr \\ \quad\;\, | \\ H_2C \cdot CN. \end{array}$$

Lehmann[2]) behandelte Acetodinitril mit Semicarbazid, Thiosemicarbazid und Benzoylhydrazin, wobei er Uramido-Acetodinitril usw. erhielt: z. B.

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot C = N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \\ \quad\;\, | \\ H_2C \cdot CN. \end{array}$$

Mohr[3]) beschäftigte sich mit der Einwirkung aromatischer Aldehyde auf Acetodinitril; Kleinstück[4]) mit der Einwirkung aliphatischer Aldehyde auf Dinitrile. Sie erhielten Cyanabkömmlinge des Dihydropyridins analog der Pyridinsynthese von Hantzsch. Diese Körper ließen sich durch Oxydation mit salpetriger Säure unter Abgabe von zwei Atomen Wasserstoff (Stellung 1, 4) zu den entsprechenden Abkömmlingen des Pyridins oxydieren. z. B.:



---

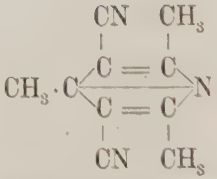
1) Schumacher, Diss., Dresden 1902. Über Abkömmlinge des Diacetonitrils und Benzodiacetonitrils.

2) Lehmann, Diss., Dresden 1903, Zur Kenntnis der Polymeren des Acetodinitrils.

3) J. f. prakt. Chemie 56, 124.

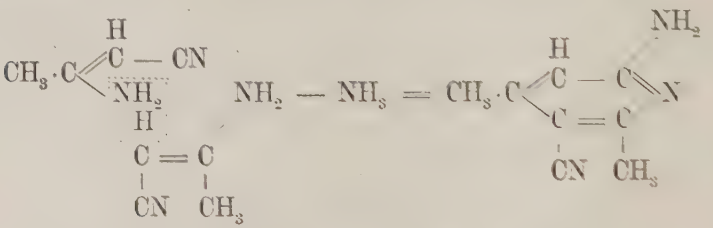
4) Kleinstück, Diss. 1905, Über Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Dinitrilen.

durch Oxydation zu:



2,4,6-Methyl-3,5-Cyanpyridin.

Die Entstehung von Abkömmlingen des 3-Cyanpyridins aus Dinitrilen durch geeignete Selbstkondensation des Acetodinitrils oder durch Umsetzung verschiedener Dinitrile mit ungesättigten Ketonen zeigen uns die Arbeiten von E. v. Meyer,[1]) Henning[2]) und Irmscher.[3]) Bei der Selbstkondensation des Acetodinitrils spielt sich folgender Vorgang ab:



2,4-Dimethyl-3-Cyan-6-Amidopyridin.

Die Kondensationen von Dinitrilen mit ungesättigten Ketonen und Ketonsäureestern lassen sich wie unten folgt formulieren. Die Kondensationen vollziehen sich analog der Umsetzung von Acetessigester und Benzalacetophenon nach Knövenagel.[4])

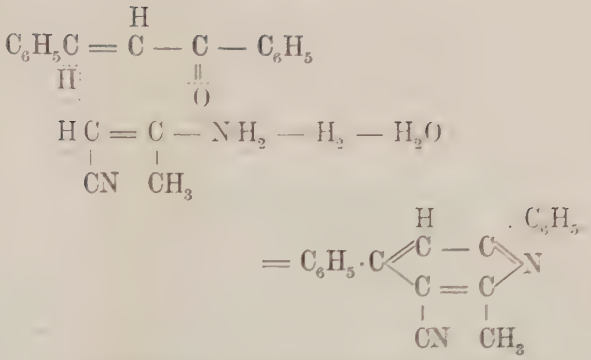
---

[1]) J. f. prakt. Chemie 52, 88 ff.

[2]) Henning, Diss. Dresden 1907. Beitrag zur Kenntnis der tri- und dimolekularen Nitrile.

[3]) Irmscher, Diss. Dresden 1907. Kondensationen von Dinitrilen mit ungesättigten Ketonen sowie Ketonsäureestern.

[4]) Ber. 31, 762.



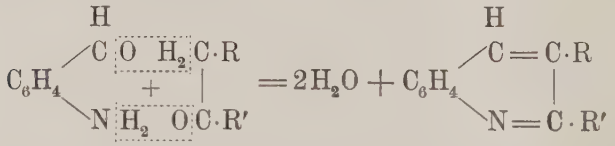
2-Methyl-4,6-Diphenyl-3-Cyanpyridin.

Die folgende Arbeit soll ein Beitrag sein zum weiteren Ausbau der Kenntnis der Dinitrile und ein neuer Beweis für die vielseitige Möglichkeit ihrer Anwendung in der organischen Synthese. Die Arbeit wurde auf Anregung meines hochverehrten Herrn Lehrers, des Professors Dr. Ernst v. Meyer, im organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden ausgeführt.

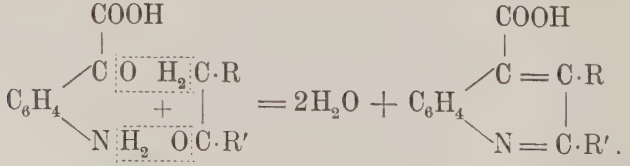
Spezieller Teil.

Einleitung.

Friedländer[1]) stellte bekanntlich nach einer sehr einfachen Synthese Chinolin und verschiedene seiner Derivate dar, indem er auf o-Amidobenzaldehyd Carbonylverbindungen einwirken ließ. Der Vorgang ist folgendermaßen zu formulieren:



wobei R und R′ gleich oder verschieden sein und durch H, Methyl, Phenyl, Carbonyl usw. ersetzt werden können. Pfitzinger[2]) variierte diese Reaktion, indem er für den o-Amidobenzaldehyd Isatinsäure einsetzte und dadurch zu Derivaten der Cinchoninsäure gelangte nach folgendem Schema:



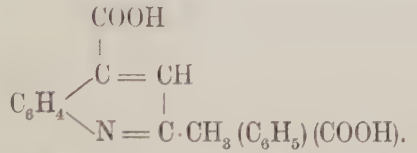
Er kondensierte Isatinsäure mit Aceton, Acetophenon, Brenztraubensäure, Acetessigester usw. und gelangte da-

---

[1]) Ber. 15, 2574; 16, 1833; 17, 456; 25, 1752.

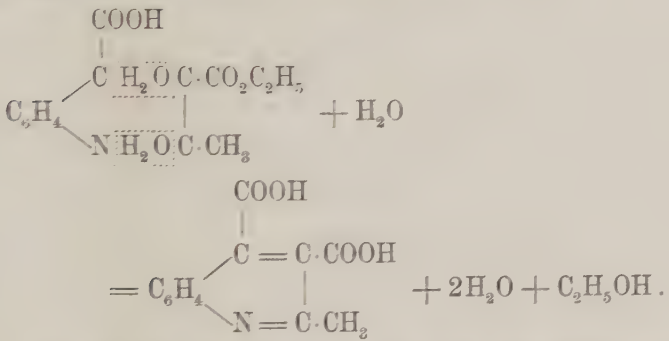
[2]) J. f. prakt. Chemie 56, 283 ff.

durch zu Methylcinchoninsäure, Phenylcinchoninsäure usf., z. B.:



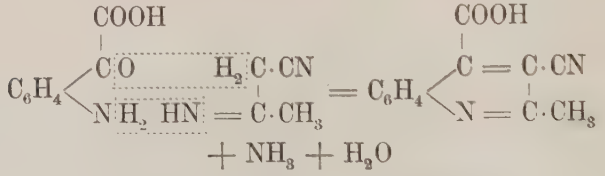
Allerdings bemerkte er, daß die Reaktion in diesen Fällen bei weitem nicht mit der Leichtigkeit vor sich geht wie nach Friedländer beim o-Amidobenzaldehyd, obwohl die Kondensationen, wenn die geeigneten Versuchsbedingungen erkannt waren, glatt verliefen. Als Kondensationsmittel benutzte er Alkohol und Kalilauge, wobei sich die Kondensationen z. T. schon bei gewöhnlicher Temperatur vollzogen.

Wie oben erwähnt, hatte Pfitzinger zu diesen Reaktionen auch Acetessigester herangezogen und die γ-, β-Chinaldindicarbonsäure erhalten; der intermediär entstandene Ester war sofort durch das angewandte überschüssige Kali zur Säure verseift worden.



Die in dem historischen Teil schon hervorgehobene Ähnlichkeit der Dinitrile in ihren Reaktionen mit dem Acetessigester, wodurch sie befähigt sind, den Acetessigester bei gewissen organischen Synthesen geradezu zu vertreten, sollte durch R. v. Walther einen neuen Be-

weis erhalten. R. v. Walther[1]) ersetzte den Acetessigester in der Kondensation bei Pfitzinger durch Acetodinitril und gelangte dadurch zu:



α-Methyl, β-Cyan-Cinchoninsäure.

Durch Verseifung der Cyangruppe gelangte er dann zu der schon von Pfitzinger dargestellten β, γ-Chinaldindicarbonsäure. Diese baute R. v. Walther bis zum Chinaldin ab über die β-Chinaldincarbonsäure, die zuerst von Friedländer[2]) durch Kondensation von o-Amidobenzaldehyd und Acetessigester dargestellt wurde. R. v. Walther bewies durch diesen Abbau die Richtigkeit der oben angegebenen Formulierung.

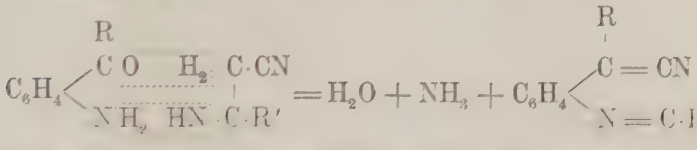
An diese Synthese R. v. Walthers von Chinolinderivaten durch Kondensation von Acetodinitril und Isatinsäure schließt sich die folgende Arbeit an; es wurden einerseits außer Acetodinitril, Benzoacetodinitril und p-Toludiacetonitril in Reaktion gebracht, andererseits die Isatinsäure durch o-Amidobenzaldehyd und o-Amidoacetophenon ersetzt und so neue Chinolinderivate dargestellt.

---

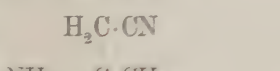
[1]) J. f. prakt. Chemie 67, 504 ff.
[2]) Ber. 15, 2574; 16, 1833.

Theoretischer Teil.

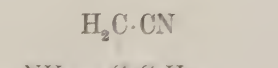
Den in der Arbeit durchgeführten Kondensationen liegt nach den oben erfolgten Ausführungen folgende Formulierung zugrunde:



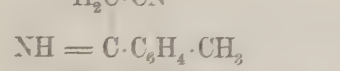
wobei R und R' gleich, R auch H sein kann, R' in diesem Falle Methyl, Phenyl oder Tolyl bedeutet. Daraus ersieht man, daß die Dinitrile erstens in der Imidform reagieren und zweitens 2 Methylenwasserstoffatome besitzen müssen. Es kommen für die folgenden Kondensationen nur als leicht zugänglich in Frage das Acetodinitril, Benzoacetodinitril und p-Toluacetodinitril.



Acetodinitril



Benzoacetodinitril



p-Toluacetodinitril.

Die Formeln dieser Dinitrile weisen durch die Imidgruppe und durch die beiden Methylenwasserstoffatome, die durch die Gegenwart negativer Gruppen aktiviert sind, auf eine besondere Reaktionsfähigkeit hin. Diese Erwartungen sollten sich aber nur zum Teil erfüllen. Die drei Dinitrile erwiesen sich als ganz verschieden reaktionsfähig. Das Acetodinitril erfüllt vollkommen die Forderungen seiner Formel, weniger reaktionsfähig zeigt sich das Benzoacetodinitril, am wenigsten das p-Toluacetodinitril. Umsetzungen, die mit Acetodinitril zum Teil schon bei Wasser-

temperatur vor sich gingen, erforderten mit Benzoacetodinitril schon bedeutend höhere Temperaturen, während sie mit p-Toluacetodinitril selbst im Einschlußrohr bei hoher Temperatur entweder vollkommen versagten oder doch nur äußerst geringe Ausbeuten lieferten. Auf ähnliche Eigentümlichkeiten ist schon in früheren Arbeiten über Dinitrile hingewiesen worden. So berichten darüber Holtzwart,[1]) Burns,[2]) E. v. Meyer.[3]) Letzterer sagt über die verschiedenen Eigenschaften von Acetodinitril und Benzoacetodinitril: „Bemerkenswert ist die Verschiedenheit einiger völlig gleichartig konstituierter Dinitrile in ihrem Verhalten gegen die gleichen Reagenzien. Es sei nur daran erinnert, daß das Acetodinitril und das Benzoacetodinitril, deren Formeln (siehe oben) die analoge Zusammensetzung beider erkennen lassen, sich ganz verschieden gegen Wasser, Salzsäure, Benzoylchlorid, Hydroxylamin, Hydrazin verhalten. Wenn auch einige dieser Wirkungen sich durch die Neigung des Acetodinitrils, in Kondensationsprodukte überzugehen, erklären lassen, so müssen doch andere auf die Funktion, die von den Radikalen Methyl und Phenyl ausgeübt wird, zurückgeführt werden".

Mit steigender Größe des Molekulargewichts der Dinitrile mit Methylenwasserstoffen nimmt ihre Fähigkeit für chemische Umsetzungen ab. So läßt sich beim Acetodinitril das Wasserstoffatom der Imidgruppe leicht durch Aryl ersetzen,[4]) beim Benzoacetodinitril ist diese Substitution mit Schwierigkeiten verbunden. Auch scheint die Leichtigkeit, Umsetzungen einzugehen, in einem gewissen Verhältnis zu stehen zum Keton des jeweiligen Dinitrils. Dieses Keton erhält man durch Einwirkung von Salzsäure auf das betreffende Dinitril, wobei die Imidgruppe durch Sauer-

[1]) J. prakt. Chemie 39, 242.
[2]) J. prakt. Chemie 47, 105.
[3]) J. prakt. Chemie 52, 106.
[4]) Schumacher, Diss., Dresden 1902.

stoff ersetzt wird. So ist das zum Acetodinitril gehörige Keton

$$\begin{array}{l} H_2C\cdot CN \\ | \\ O = C\cdot CH_3 \end{array}$$

viel weniger beständig als das aus dem Benzoacetodinitril entstandene

$$\begin{array}{l} H_2C\cdot CN \text{ [1]} \\ | \\ O = C\cdot C_6H_5 \end{array}$$

Das Acetodinitril kann man mit dem ersten Glied einer homologen Reihe vergleichen, das ja auch stets besondere von den anderen Gliedern abweichende Eigenschaften besitzt. Außerdem scheinen Phenyl und Tolyl die Umsetzungen besonders im ungünstigen Sinne zu beeinflussen, wenn die betreffenden Dinitrile als Imidverbindungen reagieren. Nehmen die Dinitrile als Amidoverbindungen an den Reaktionen teil, macht sich der hindernde Einfluß dieser Gruppen nicht so bemerkbar. So z. B. läßt sich Acetodinitril mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden kondensieren, ebenso Benzoacetodinitril ohne besondere Schwierigkeiten.[2] Acetessigester läßt sich mit Acetodinitril und Benzoacetodinitril kondensieren;[3] bei Kondensationen mit ungesättigten Ketonen reagieren Benzoacetodinitril und p-Toluacetodinitril ebenso leicht wie Acetodinitril.[4] An allen den eben angeführten Reaktionen nehmen die Dinitrile als Amidoverbindungen teil.

Die drei zu den Kondensationen benutzten Dinitrile wurden nach den bekannten Vorschriften dargestellt.[5]

---

[1] J. prakt. Chemie 42, 267.

[2] Schumacher, Diss., Dresden 1902; Henning, Diss., Dresden 1907.

[3] Irmscher, Diss., Dresden 1907.

[4] Irmscher, Diss., Dresden 1907.

[5] J. prakt. Chemie 52, 81 ff.

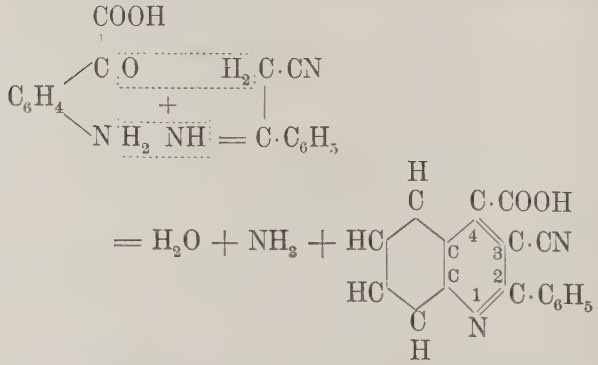
Experimenteller Teil.

I. Kondensation von Isatinsäure mit Benzoacetodinitril und p-Toluacetodinitril.

Die Isatinsäure oder o-Amidobenzoylameisensäure wurde durch Aufspaltung von Isatin mit der berechneten Menge Natriumhydroxyd in verdünnter Lösung nach der Vorschrift R. v. Walthers gewonnen.[1]) Es ist vorteilhaft, die Lösung direkt unter der freien Flamme zu erhitzen, bis die anfangs dunkelrotbraune Farbe in hellbraun bis braungelb umgeschlagen ist, ein Zeichen, daß die Aufspaltung des Isatins sich vollzogen hat. Tritt trotz längeren Erhitzens der Farbenumschlag nur undeutlich ein, so weist das auf ungenügende Mengen Natriumhydroxyd hin, und man fügt in solch einem Falle noch einige Tropfen Natronlauge hinzu, bis dann beim Kochen die hellere Färbung erreicht ist.

1.

Kondensation von Isatinsäure mit Benzoacetodinitril zu 2-Phenyl, 3-Cyan, Chinolin-4-Carbonsäure.



Es sei zuerst kurz auf die verschiedenen negativen Versuche zur Erzielung obiger Kondensation hingewiesen.

[1]) J. prakt. Chemie 67, 504.

a) Die beiden Komponenten wurden in berechneten Mengen in 50% alkoholischer Lösung tagelang auf dem Wasserbade erhitzt. Es wurde zwar schwache Ammoniakabgabe bemerkt, eine Umsetzung konnte aber nicht nachgewiesen werden, sondern man erhielt die Ausgangsmaterialien zurück.

b) Ebenso hatte ein tagelanges Kochen in amylalkoholischer Lösung, um die Temperatur zu erhöhen, denselben negativen Erfolg.

c) 18stündiges Erhitzen in der Druckflasche in gesättigter Kochsalzlösung war ebenfalls ohne jeden Erfolg.

d) Erhitzen im Einschlußrohr. Auch hier führten ausgedehnte Versuche zu keinem greifbaren Resultat, obwohl unter den verschiedensten Versuchsbedingungen gearbeitet wurde, was sowohl Menge der angewandten Komponenten und des Lösungsmittels als auch Höhe der Temperatur und Dauer der Erhitzung wie Wahl des Kondensationsmittels anlangt. Entweder hatte so gut wie keine Umsetzung stattgefunden oder es war eine fast völlige Verharzung eingetreten. Nur einmal konnte nach einem 5stündigen Einschluß auf 190—200° eine Umsetzung wahrgenommen werden. Es war eine Ausscheidung im Rohr eingetreten, die abgesaugt und aus Äther umkristallisiert wurde. Weiße kleine verfilzte Nädelchen; Schmelzpunkt 190—192° unter Zersetzung zu brauner Flüssigkeit. Die vorhandene Menge reichte gerade zu einer Stickstoffbestimmung. Es wurden gefunden 12,45% N. Diese Zahl und die basischen Eigenschaften der Nädelchen — sie lösen sich leicht in verdünnter Salzsäure und fallen auf Zusatz von Natronlauge in weißen Flocken aus — würde auf folgenden Körper hinweisen.

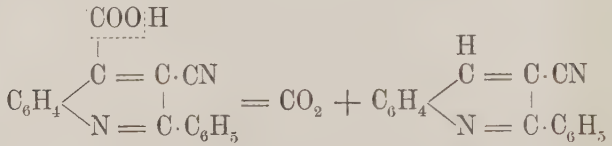
$$C_6H_4\begin{cases} CH = C\cdot CN \\ N = C\cdot C_6H_5 \end{cases} = C_{16}H_{10}N_2$$

0,0964 g Substanz: 10,2 ccm N (14°, 764 mm).

$C_{16}H_{10}N_2$. Berechnet N = 12,17%.

Gefunden N = 12,45%.

Man hätte also das 2-Phenyl, 3-Cyan-Chinolin vor sich gehabt, entstanden durch Kohlensäureabspaltung aus der 2-Phenyl, 3-Cyan, Chinolin-4-Carbonsäure:



Leider gelang es nicht, so viel von dem Körper zu erhalten, um noch eine Kohlenwasserstoffbestimmung ausführen zu können. Nachdem also alle Versuche, in Lösung eine Kondensation zu erreichen, fehlgeschlagen waren, gelangte man auf folgendem Weg zur gewünschten Säure.

4,5 g Isatin wurden mit 1,9 g Natriumhydroxyd ($^1/_2$ Molekül mehr als berechnet) aufgeschlossen in der eingangs erwähnten Weise. Zu dieser Lösung gab man 4,5 g Benzoacetodinitril und absoluten Alkohol, bis Lösung eingetreten war. Die Lösung hatte so einen Alkoholgehalt von ca. 50%. Nun wurde die Lösung unter stetem Umrühren auf dem Wasserbade eingedampft, bis alles Wasser verjagt war, um eine möglichst innige Vermengung der beiden Komponenten herbeizuführen. Da Benzoacetodinitril schon bei 84° schmilzt, erhielt man einen dickflüssigen Brei. Dazu gab man wasserfreies Zinkchlorid. Sofort tritt heftiges Schäumen auf und Dunkelrotfärbung. Man gibt so lange Zinkchlorid zu, als Aufschäumen zu beobachten ist. Der Brei wird immer zäher und erstarrt schließlich zu einer dunkelroten Masse, die glasigen Bruch zeigt. Die dunkelrote Masse wird auf dem Tonteller zu feinem Pulver zerrieben und dieses in der Kälte mit Natriumkarbonat ausgeschüttelt, wobei die rote Farbe verschwand und in braungelb umschlug — wieder Aufspaltung des

durch Zinkchlorid zurückgebildeten Isatins in Isatinsäure. Dann läßt man einige Zeit stehen, filtriert, versetzt das Filtrat vorsichtig mit verdünnter Salzsäure und saugt die dadurch erfolgte Ausscheidung, sowie saure Reaktion eingetreten ist, sofort ab. Getrocknet, rötlich gelbes Pulver, dessen Reinigung viel Zeit in Anspruch nimmt, da die letzten Spuren des Isatins sich nur schwer entfernen lassen. Durch öfteres Umkristallisieren aus viel Benzol erhält man schließlich kleine feine, weiße Nädelchen; Schmelzpunkt 267—268°; bereits 20° vorher beginnt die Substanz zusammenzusintern.

Man schüttelt nun so lange mit Natriumkarbonat, bis das Filtrat mit verdünnter Salzsäure keine Ausscheidung mehr zeigt. Das Ausschütteln muß man mit Natriumkarbonat in der Kälte vornehmen, um jedes Mitgehen des Zinks in das Filtrat zu vermeiden. Die Methode liefert sehr schlechte Ausbeuten, und es mußten viele oben beschriebenen Ansätze durchgeführt werden, um die für die verschiedenen Elementarbestimmungen nötige Substanzmenge zu erhalten. Die schlechte Ausbeute ist wohl vor allen Dingen darin zu suchen, daß bei Zugabe des Zinkchlorids zum Gemenge der beiden Komponenten ein großer Teil der Isatinsäure zu Isatin zurückgebildet wird, der für die Umsetzung verloren geht; auch die Reinigung der Rohsäure erfordert viel Material. Die Methode ist allerdings nicht als vollkommen zu betrachten, allein die einzige, die unter den vielen Versuchen zu dem gewünschten Körper überhaupt führte.

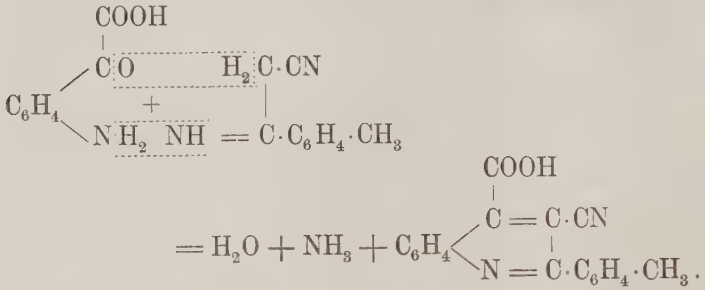
0,1011 g Substanz 0,2754 g CO_2, 0,0351 H_2O.
0,1286 g Substanz, 11,9 ccm N (23°, 760 mm).

$C_{17}H_{10}O_2N_2$. Berechnet C = 74,45, H = 3,65, N = 10,22.
Gefunden C = 74,29, H = 3,86, N = 10,36.

Um einen Abbau der Säure oder eine Verseifung des Nitrils vorzunehmen, war die vorhandene Menge zu gering.

2.

Kondensation von Isatinsäure und p-Toluacetodinitril zu 2-Tolyl, 3-Cyan, Chinolin-4-Carbonsäure:



Auch hier versagten die Versuche, die Kondensation durch Erhitzen auf dem Wasserbade oder im Einschlußrohr herbeizuführen, trotzdem dieselben, wie im vorhergehenden Kapitel, nach den verschiedensten Seiten variiert wurden. Es konnte nicht die geringste Umsetzung nachgewiesen werden. Im Einschlußrohr wurde die Temperatur nach und nach bis über 250° gesteigert. Nur die Methode mit Zinkchlorid lieferte auch hier ein Resultat. Es wurde hierbei analog wie bei der Kondensation von Isatinsäure mit Benzoacetodinitril verfahren. Auch hier wurde das durch Eindampfen erzielte Gemenge von Isatinsäure und p-Toluacetodinitril bei Wasserbadtemperatur mit Zinkchlorid versetzt, die nach dem Erkalten resultierende harte, dunkelrote Masse auf dem Tonteller zu einem Pulver zerrieben und mit Natriumkarbonat in der Kälte so lange digeriert, bis das Filtrat mit verdünnter Salzsäure noch einen Niederschlag ergab. Die Ausbeute war eine noch schlechtere als bei der Kondensation von Isatinsäure mit Benzoacetodinitril, weil sich einerseits sehr viel Isatin zurückbildete, andererseits sehr viel unverändertes p-Toluacetodinitril zurückblieb, auch ein äußeres Zeichen dafür, daß nur geringe Mengen der beiden Komponenten in Reaktion getreten waren. Die Reinigung der neuen Säure

machte auch hier viel Schwierigkeiten, da sich, wie oben erwähnt, große Mengen Isatin zurückgebildet hatten, und war nur zu erreichen unter bedeutendem Substanzverlust. Die organischen Lösungsmittel, allein oder in Mischungen, versagten, da sich beide Teile, Isatin und die neue Säure, in ihnen entweder gleich gut oder gleich schlecht lösten. Auch durch Kochen mit Tierkohle war nichts zu erreichen, sondern man mußte die Säure durch öfter wiederholte fraktionierte Fällungen, wobei die ersten Teile weggenommen wurden, möglichst reinigen. Schließlich wurde des öfteren abwechselnd aus Wasser und verdünnter Salzsäure umkristallisiert und so die Säure rein weiß erhalten; Schmelzpunkt 215° unter starker Kohlensäureentwicklung. Die Säure kristallisiert aus verdünnter Salzsäure in Prismen, aus Wasser in Nadelbüscheln.

0,1400 g Substanz, 12,3 ccm N (16°, 759 mm).

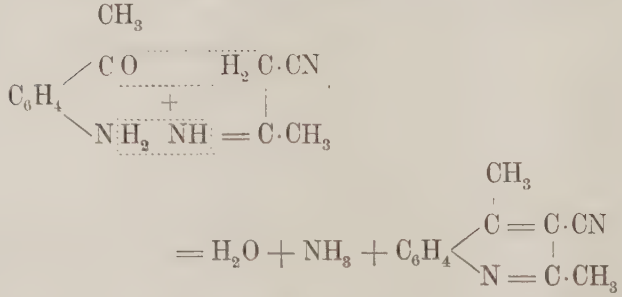
$C_{18}H_{12}O_2N_2$. Berechnet N = 9,72.
Gefunden N = 9,95.

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung konnte infolge mangelnden Materials nicht ausgeführt werden.

Während also R. v. Walther die Kondensation von Isatinsäure und Acetodinitril bei Wasserbadtemperatur in wäßriger Lösung glatt vollziehen konnte, war es mit ziemlichen Schwierigkeiten verknüpft, die analog gebauten Dinitrile Benzoacetodinitril und p-Toluacetodinitril mit Isatinsäure zu kondensieren. Da der eine Komponent unverändert blieb, bei dem anderen die Veränderung lediglich darin bestand, daß eine Phenyl- bezw. Tolylgruppe eingeführt wurde, hat man in diesen beiden Gruppen die Ursache des veränderten Verlaufes der Reaktion zu suchen.

II. Kondensation von o-Amidoacetophenon mit Acetodinitril, Benzoacetodinitril und p-Toluacetodinitril.

1.
Kondensation von o-Amidoacetophenon mit Acetodinitril zu 2,4-Dimethyl, 3-Cyanchinolin.



Nach der Reaktionsfähigkeit des Acetodinitrils war vorauszusehen, daß die Kondensation auf keine besonderen Schwierigkeiten stoßen würde. Die Annahme bestätigte sich. Man erzielt die größte Ausbeute an Kondensationsprodukt, wenn man mit folgenden Quantitäten und unter folgenden Versuchsbedingungen arbeitet.

Zu 2 g o-Amidoacetophenon und 2 g Acetodinitril gibt man so viel Eisessig, bis Lösung in der Kälte eintritt. Die Lösung wird im Einschlußrohr 5 Stunden auf 120° erhitzt. Kurze Zeit nach Öffnung des Rohres, wobei etwas Druck bemerkbar ist, erstarrt die hellgelbe Flüssigkeit zu einem Kristallbrei. Dieser stellt abgesaugt und getrocknet schmutzig-graue Nädelchen dar, die sich aus absolutem Alkohol mit etwas Tierkohle leicht umkristallisieren lassen. Nach drei- bis viermaligem Umkristallisieren erhält man schöne, rein weiße, weiche Nadeln. Man darf die alkoholische Lösung nicht zu konzentriert nehmen, da das Cyanid sonst schon auf dem Filter und am Trichter auskristallisiert. Die Nadeln zeigen den Schmelzpunkt 161—162°. Die Ausbeute beträgt ca. 38% der Theorie. Das Cyanid

bildet mit gesättigter Pikrinsäurelösung ein Pikrat, das aus absolutem Alkohol in gelben Nädelchen kristallisiert. Schmelzpunkt 203°.

0,0990 g Substanz: 0,2870 g CO_2, 0,0495 g H_2O.
0,1559 g Substanz: 21,4 ccm N (23°, 753 mm).

$C_{12}H_{10}N_2$. Berechnet C = 79,12, H = 5,49, N = 15,38.
Gefunden C = 79,06, H = 5,55, N = 15,23.

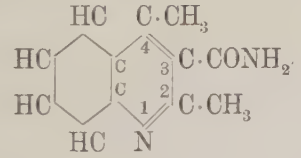
Das Cyanid löst sich leicht in verdünnter Salzsäure und scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak in mikroskopisch kleinen Nädelchen aus. Die salzsaure Lösung trübt sich beim Verdünnen mit Wasser nicht, wohl aber die essigsaure.

Bei einem Versuche, die Kondensation von o-Amidoacetophenon und Acetodinitril durch Erhitzen der beiden Komponenten im Paraffinbad zu erreichen, wurde der Eintritt der Reaktion bei 75° beobachtet — Entweichen von Wasser und Ammoniak —; bei 160° schien die Reaktion ihren Höhepunkt zu erreichen. Die Masse wurde nun fünf Stunden auf 160—170° gehalten, erkalten gelassen, mit verdünnter Salzsäure in der Kälte digeriert und mit Ammoniak gefällt. Es hatte sich auch hier das Cyanid gebildet, aber in so schlechter Ausbeute, daß diese Methode nicht in Frage kam.

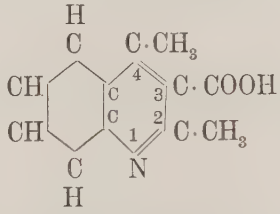
Überführung des Cyanids in das Amid und Verseifung des Cyanids zur Säure.

Man erhält dabei folgende zwei Körper:

a) Amid der 2,4-Dimethyl, 3-Chinolincarbonsäure. Schmelzpunkt 198°.



b) 2,4-Dimethyl, 3-Chinolincarbonsäure. Schmelzpunkt 231°.



Erhitzt man das 2,4-Dimethyl, 3-Cyan-Chinolin mit konzentrierter Salzsäure im Einschlußrohr fünf Stunden auf 180°, so erhält man nebeneinander das Amid und die Säure, und zwar unter gleichen Versuchsbedingungen in wechselnder Ausbeute. — Die besten Ausbeuten erhält man, wenn man 2 g des Cyanids im Einschlußrohr, wie oben beschrieben, behandelt. — Das Rohr zeigt beim Öffnen keinen Druck. Am Boden des Rohres haben sich Kristalle in Form von länglichen Balken abgeschieden. Diese Kristalle bilden das salzsaure Salz der Säure. Sie werden abgesaugt, mit etwas verdünnter Salzsäure nachgewaschen, um alles Amid zu entfernen, und auf dem Tonteller fein zerrieben. Es sind sehr harte Kristalle. Man bringt die fein zerriebenen Kristalle auf ein großes Uhrglas und gibt so viel Wasser hinzu, daß sie sich darin bei gelindem Rühren gerade lösen. Bei weiterem starken Rühren beginnt Ausscheidung von weißen Nädelchen; schließlich bildet sich ein Kristallbrei, der sich bei weiterer Zugabe von Wasser noch vermehrt. — Es hat Hydrolyse des salzsauren Salzes stattgefunden. — Man spült aufs Filter, saugt ab und wäscht mit kaltem Wasser nach. Am besten läßt sich die so gewonnene Säure aus kochendem Wasser umkristallisieren. Sie fällt beim Erkalten in schönen, weißen Nadeln aus; Schmelzpunkt 231° unter lebhafter Kohlensäureentwicklung. Die Nadeln lösen sich in Ammoniak und verdünnter Salzsäure. Die

salzsaure Lösung wird durch Wasser nicht getrübt. Die 2,4-Dimethylchinolin, 3-Carbonsäure ist also eine schwache Säure, die mit Salzsäure ein salzsaures Salz bildet, das in konzentrierter Salzsäure schwer löslich ist. Das salzsaure Salz wird aus verdünnt salzsaurer Lösung durch Ammoniak nicht abgeschieden. Die Säure ist leicht löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Ligroin. Am besten eignet sich zum Umkristallisieren, wie schon erwähnt, Wasser. Die Säure ist äußerst stark hygroskopisch, was bei der Elementaranalyse einige Schwierigkeiten bereitet.

0,0927 g Substanz: 0,2431 g CO_2, 0,0487 g H_2O.
0,1010 g Substanz: 6,5 ccm N (22°, 761 mm).

$C_{12}H_{11}NO_2$.
Berechnet C = 71,67, H = 5,47, N = 6,95.
Gefunden C = 71,52, H = 5,83, N = 7,26.

Das **Amid** erhält man aus dem stark salzsauren Filtrat vom salzsauren Salz obiger Säure beim Versetzen mit Ammoniak. Es scheiden sich Nädelchen ab, die sich aus Wasser umkristallisieren lassen und den Schmelzpunkt 198° zeigen. Um das Amid rein weiß zu erhalten, kristallisiert man zweckmäßig die aus Wasser erhaltenen verzweigten Nädelchen nochmals aus Essigäther um. Das Amid ist leicht löslich in absolutem Alkohol, Methylalkohol, Chloroform. Schwer löslich in Ligroin. Die Chloroformlösung des Amids scheidet auf Zusatz von Ligroin das Amid wieder aus.

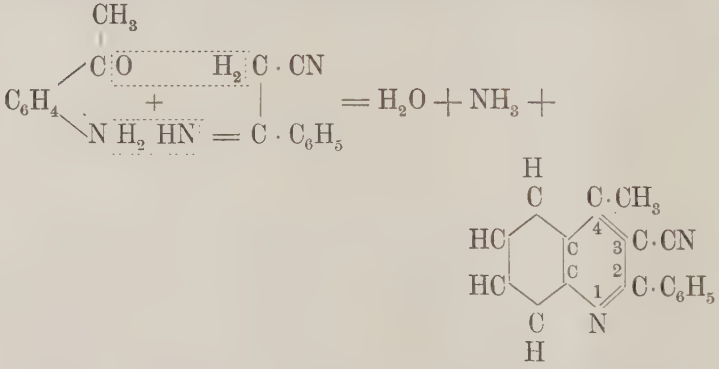
0,0945 g Substanz: 0,2494 g CO_2, 0,0532 g H_2O.
0,1015 g Substanz: 12,8 ccm N (24°, 757 mm).

$C_{12}H_{12}N_2O$.
Berechnet C = 72,00, H = 6,00, N = 14,00.
Gefunden C = 71,96, H = 6,25, N = 14,02.

Nachweisbare Mengen von 2,4-Dimethylchinolin hatten sich bei keinem Einschluß gebildet. Nur mitunter war bei den verschiedenen Operationen Chinolingeruch wahrnehmbar, der wohl darauf deutete, daß sich Spuren dieser Base durch Kohlensäureabspaltung aus der Säure gebildet hatten. Das Cyanid, Amid und die entsprechende Säure des 2,4-Dimethylchinolins sind in reinem Zustande vollkommen geruchlos.

2.

Kondensation von o-Amidoacetophenon mit Benzoacetodinitril zu 2-Phenyl, 4-Methyl, 3-Cyanchinolin.



Folgender Weg hat sich zur Erzielung der Kondensation am vorteilhaftesten erwiesen. 2 g o-Amidoacetophenon und 2 g Benzoacetodinitril wurden im Einschlußrohr fünf Stunden auf 150° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres kein Druck. — Die beiden Komponenten wurden in der Kälte in Eisessig gelöst und die Lösung im Einschlußrohr in der soeben erwähnten Weise erhitzt. — Die ursprünglich hellgelbe Farbe der Lösung ist dunkelbraun und undurchsichtig geworden. Nach einigem Stehen erstarrt der Rohrinhalt zu einem braunen Kristallbrei. Dieser wird abgesaugt, mit etwa Essigsäure 50% nachgewaschen, wodurch ein Teil der Verunreinigungen gelöst wird. Zur Reinigung kristallisiert man am besten aus

absolutem Alkohol mit etwas Tierkohle um. Die Ausscheidung des Cyanids aus Alkohol erfolgt in langen, weißen Nadeln, Schmelzpunkt 166—167°. Um die Nadeln rein weiß zu erhalten, muß man des öfteren aus Alkohol mit Tierkohle umkristallisieren, was mit großem Substanzverlust verbunden ist. Ausbeute 17% der Theorie. Versetzt man eine alkoholische Lösung des Cyanids mit Wasser, erfolgt Trübung und schließlich Ausscheidung kleiner Nädelchen; aus Ligroin kristallisiert das Cyanid in verfilzten Nädelchen, in Wasser ist es bei längerem Kochen etwas löslich. In verdünnter Salzsäure ist das Cyanid leicht löslich und fällt auf Zusatz von Natronlauge in kleinen Nädelchen wieder aus. Seine salzsaure Lösung trübt sich auf Zusatz von Wasser, und es findet Ausscheidung statt. 2-Phenyl, 4-Methyl, 3-Cyanchinolin ist also eine schwächere Base als das 2,4-Dimethyl, 3-Cyanchinolin, denn dessen salzsaure Lösung gibt mit Wasser keine Ausscheidung. Die Schwächung des basischen Charakters ist auf den Eintritt der Phenylgruppe zurückzuführen. Das Cyanid sublimiert bei 130°. Längere Zeit 20° über seinen Schmelzpunkt erhitzt, zeigt es keine Veränderung.

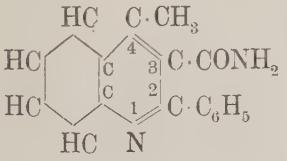
0,1298 g Substanz: 0,3961 g CO_2, 0,0650 g H_2O.
0,0999 g Substanz: 10,3 ccm N (14°, 743 mm).

$C_{17}H_{12}N_2$.

Berechnet C = 83,60, H = 4,92, N = 11,5.
Gefunden C = 83,23, H = 5,56, N = 11,8.

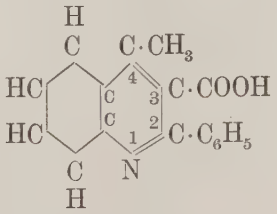
Überführung des Cyanids in das Amid und Verseifung des Cyanids zur Säure. Man erhält folgende zwei Körper:

a)



Amid der 2-Phenyl, 4-Methyl, 3-Chinolincarbonsäure. Schmelzpunkt 189—190°.

b)



2-Phenyl, 4-Methyl, 3-Chinolincarbonsäure. Schmelzpunkt 284—285°.

Auch hier erhielt man wie bei der Behandlung des 2,4-Dimethyl, 3-Cyanchinolins Amid und Säure nebeneinander. Es erwies sich folgender Weg als der gangbarste. Die Einschlüsse wurden stets nur mit 1 g vorgenommen, da die Ausbeute bei dieser Menge des Cyanids am besten war.

1 g Cyanid wurde mit 5—6 ccm konzentrierter Salzsäure fünf Stunden im Einschlußrohr auf 200° erhitzt. Beim Öffnen des Rohrs Druck. Flüssigkeit hatte sich dunkelbraun gefärbt; versetzte man dieselbe mit Natronlauge, so war deutlich Geruch nach Ammoniak wahrnehmbar, ein Zeichen, daß Verseifung des Nitrils stattgefunden hatte. In der Flüssigkeit hatten sich mitunter Kristalle abgeschieden. Ohne auf dieselben Rücksicht zu nehmen, wurde die Flüssigkeit eingedampft und der Rückstand in der Kälte mit Natronlauge digeriert und so vollständige Trennung der Säure vom Amid erzielt. Der nach dieser Behandlung verbleibende Rückstand wird nun seinerseits in der Kälte mit Essigsäure 50% digeriert und so das Amid in Lösung gebracht. Es bleiben nur Verunreinigungen und Harze zurück. Die essigsaure Lösung wird mit Ammoniak versetzt, nachdem man sie durch Kochen mit Tierkohle entfärbt hat. Das Amid scheidet sich nach einiger Zeit in Kristallbüscheln ab,

die sich in kochendem Wasser lösen und aus diesem gut umkristallisieren lassen. Schmelzpunkt 189—190°.

Die Säure erhält man beim Versetzen der obenerwähnten Natronlaugenlösuug mit Essigsäure 50%; sie scheidet sich dabei in Prismen ab. Die Säure ist in allen organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Am besten geeignet ist absoluter Alkohol. Man braucht aber auch von diesem relativ große Mengen zum Umkristallisieren. Weiße Nädelchen. Schmelzpunkt 284—285° unter Kohlensäureentwicklung.

Amid und Säure erhält man aus den eben angeführten Kristallisationsmitteln in rein weißem Zustand.

Elementaranalyse von Amid und Säure:

a) Amid:

0.0946 g Substanz: 0,2696 g CO_2, 0,0477 g H_2O.
0,1103 g Substanz: 10,3 ccm N (20°, 762 mm).

$C_{17}H_{14}ON_2$.

Berechnet: C = 77,86. H = 5,34. N = 10,69.
Gefunden: C = 77,73. H = 5,59. N = 10,65.

b) Säure:

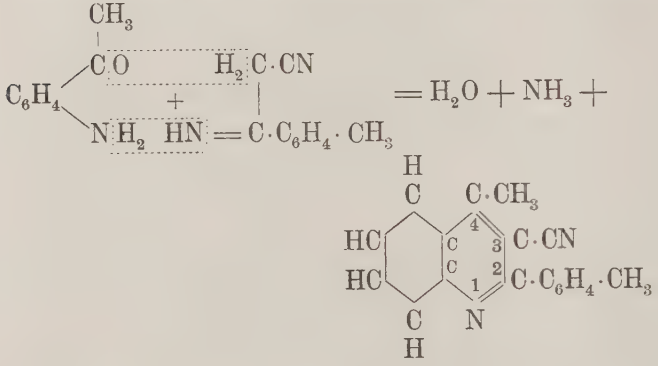
0,0910 g Substanz: 0,2580 g CO_2, 0,0440 g H_2O.
0,1182 g Substanz: 5,7 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{17}H_{13}O_2N$.

Berechnet: C = 77,57. H = 4,94. N = 5,32.
Gefunden: C = 77,32. H = 5,37. N = 5,4.

3.

Kondensation von o-Amidoacetophenon mit p-Toluacetodinitril zu 2-Tolyl-4-Methyl-3-Cyanchinolin.



o-Amidoacetophenon und p-Toluacetodinitril sind fast nicht miteinander in Reaktion zu bringen. Alle Versuche, bei Wasserbadtemperatur durch tagelanges Erhitzen mit den verschiedensten Konbensationsmitteln wie Natriumäthylat, Essigsäureanhydrid usw. eine Umsetzung der beiden Komponenten herbeizuführen, scheiterten vollkommen; es wurden stets die Ausgangsmaterialien zurückgewonnen. Auch wasserfreies Zinkchlorid, das ja, wie früher erwähnt, gute Dienste geleistet hatte, versagte. Beim Erhitzen im Einschlußrohr mit den einzelnen Kondensationsmitteln bei verschiedenen Temperaturen erhielt man ebenso fast nur negative Resultate. Entweder war gar keine oder nur spurenweise Umsetzung eingetreten oder bei höherer Temperatur, meist von 220° an, fast vollständige Verharzung. Die relativ größte Umsetzung wurde beobachtet beim Erhitzen von je 1 g o-Amidoacetophenon und p-Toluacetodinitril in Eisessiglösung im Einschlußrohr während fünf Stunden auf 200°. Durch verschiedene Einschlüsse konnte wenigstens so viel Kondensationsprodukt isoliert werden, um eine Stickstoffbestimmung vornehmen zu können. Der Rohrinhalt, der dunkelbraun und un-

durchsichtig geworden war, wurde mit Ligroin ausgekocht, nachdem er zur Trockene gebracht. Auf diese Weise bleibt die Hauptmenge der Harze zurück. Die verschiedenen Ligroinauskochungen wurden mit Tierkohle möglichst entfärbt und eingeengt; man erhielt so schwach gelblich gefärbte Nädelchen mit basischem Charakter. Schmelzpunkt 144°.

0,0716 g Substanz: 7 ccm N (23°, 758 mm)

$C_{18}H_{14}N_2$. Berechnet N = 10,85. Gefunden N = 10,93.

Aus dem Verlauf der 3 Kondensationen von o-Amidoacetophenon mit Acetodinitril, Benzoacetodinitril und p-Toluacetodinitril ist deutlich der Einfluß zu erkennen, den die Phenyl- bezw. Tolylgruppe, und zwar im ungünstigen Sinne auf die Reaktionsfähigkeit der drei obenerwähnten Dinitrile ausübt. Während nämlich beim Acetodinitril die Kondensation bei einer Temperatur von 120° im Einschlußrohr vor sich ging und die Ausbeute an Kondensationsprodukt 38% betrug, mußte beim Benzoacetodinitril eine Temperatur von 150° angewendet werden, und die Ausbeute an Kondensationsprodukt betrug nur 17%. Beim p-Toluacetodinitril fand selbst bei 200° nur eine ganz geringe Umsetzung statt, die Ausbeute betrug nur Bruchteile eines Prozentes.

Ebenso stieg die Bildung von harzigen Nebenprodukten vom Acetodinitril zum p-Toluacetodinitril hin. Im Verlauf der Kondensationen, an denen Acetodinitril beteiligt war, war die Bildung von harzigen Nebenprodukten nur ganz geringfügig, beim Benzoacetodinitril trat die Bildung schon stärker in Erscheinung, beim p-Toluacetodinitril war oft vollständige Verharzung eingetreten.

III. Kondensation von o-Amidobenzaldehyd mit Acetodinitril, Benzoacetodinitril und p-Toluacetodinitril.

Der o-Amidobenzaldehyd wurde nach der Vorschrift von Friedländer dargestellt, der, wie schon in der Ein-

leitung erwähnt, in verschiedenen Veröffentlichungen[1]) über seine Darstellung und seine Kondensation mit Aldehyden und Ketonen zu Chinolinderivaten berichtet hat. Friedländer sagt: „o-Nitrobenzaldehyd wird in kleinen Portionen (3 g) mit einem Überschuß von Eisenvitriol (50 g) und Ammoniak kurze Zeit auf dem Wasserbade bei 90—100° digeriert und der gebildete Aldehyd mit Wasserdampf übergetrieben. Aus dem wäßrigen Destillat scheiden sich beim Abkühlen auf 0° ca. 30% des Aldehyds in weißen, glänzenden Blättchen aus. Der Rest wird der Lösung nach Zusatz von Kochsalz durch Äther entzogen". Es empfiehlt sich, diese Vorschrift dahin zu ändern, daß man das wäßrige Destillat sofort durch Äther laufen läßt. Es werden so 80—90% des gebildeten Aldehyds vom Äther aufgenommen. Nach beendeter Destillation hebt man die Ätherschicht ab und schüttelt die wäßrige Schicht noch zweimal mit Äther tüchtig durch. Es zeigte sich, daß bei dieser Behandlung nur Spuren des Amidoaldehyds, die nicht in Betracht kommen, im Wasser zurückblieben. Wenn man den Aldehyd nicht sofort benützen will, ist es fast unumgänglich notwendig, ihn in Äther gelöst aufzubewahren, da er in festem Zustande eine ganz außerordentlich große Neigung zeigt, sich zu polymerisieren. Aus der Ätherlösung kann man den Aldehyd jederzeit durch Verdunstenlassen des Äthers zurückgewinnen. Nicht polymerisierter o-Amidobenzaldehyd löst sich sehr leicht in Äther, polymerisierter ist in Äther unlöslich. Der Äther ist daher ein gutes Unterscheidungsmerkmal für die beiden Modifikationen. Der Aldehyd polymerisiert sich so leicht, daß, wenn man ihn nach der oben wiedergegebenen Vorschrift Friedländers darstellt, im Verlauf der Operation bereits Polymerisation eintritt. Läßt man aber das wäßrige

[1]) Ber. 15, 2105, 2572; 16, 1833; 17, 456.

Destillat durch Äther laufen, werden die durch Polymerisation eintretenden Verluste vermieden.

Bei der Charakterisierung der Dinitrile in der Einleitung war auf ihre Übereinstimmung mit dem Acetessigester hingewiesen worden, was Konstitution und Fähigkeiten für chemische Umsetzungen betrifft. Infolge davon lassen sich die Dinitrile und unter diesen wieder besonders das Acetodinitril bei chemischen Operationen ganz analog dem Acetessigester verwenden, können ihn quasi vertreten. So motiviert z. B., wie bei dieser Gelegenheit schon erwähnt wurde, R. v. Walther eine Kondensation Pfitzingers von Isatin und Acetessigester zu 2-Methyl, 3-Carbonsäureäthylester, 4-Carbonsäure-Chinolin dahin, daß er statt des Acetessigesters Acetodinitril verwendete und so zu dem obiger Verbindung entsprechenden 2-Methyl, 3-Cyan, 4-Carbonsäure-Chinolin gelangt. Friedländer[1]) kondensierte in der obenerwähnten Veröffentlichung o-Amidobenzaldehyd und Acetessigester zu 2-Methyl, 3-Carbonsäureäthylester-Chinolin.

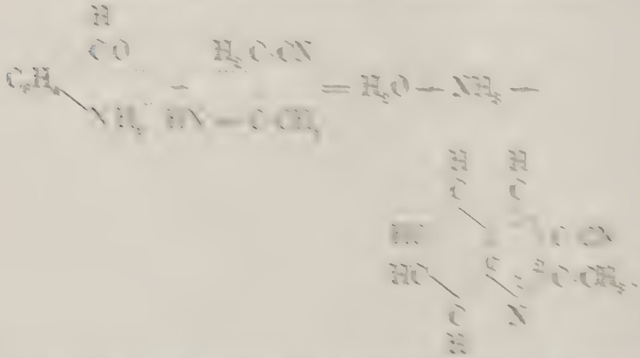
Es lag nun nahe, auch bei dieser Umsetzung zu versuchen, ob die Dinitrile den Acetessigester vertreten können. Auch hier fand diese Annahme Bestätigung. Im folgenden seien die Versuche, den Acetessigester durch Dinitrile bei dieser Operation zu ersetzen, näher ausgeführt. Es kamen natürlich auch hier nur die drei Dinitrile: Acetodinitril, Benzoacetodinitril und p-Toluacetodinitril in Betracht.

---

[1]) Ber. 16, 1836.

I.

Kondensation von o-Amidobenzaldehyd mit Acetodinitril zu 2-Methyl. 3-Cyanchinolin.



Man gewinnt das Cyanid auf folgendem Weg: 2 g o-Amidobenzaldehyd und 2 g Acetodinitril werden 5 Stunden im Einschlußrohr auf 120° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres tritt nach kurzer Zeit Kristallabscheidung ein; die Kristalle werden abgesaugt. Die Mutterlauge engt man bis zur Hälfte ein; nach dem Erkalten scheiden sich nochmals Kristalle ab, die mit den zuerst gewonnenen vereinigt werden. Diese abgeschiedenen Kristalle stellen das 2-Methyl. 3-Cyanchinolin dar. Die Kristalle sind sehr leicht löslich in 96% Alkohol und Benzol, schwer löslich in Wasser und Ligroin. Sie lassen sich einerseits aus Wasser, dem etwas Alkohol zugefügt wird, andererseits aus einer Mischung von Benzol und Ligroin — zu gleichen Teilen — gut umkristallisieren. Das Cyanid scheidet sich aus ersterem Lösungsmittel in großen weißen Nadeln ab, aus dem zweiten in schönen Prismen, dieser Gestalt. Man muß ziemlich oft umkristallisieren, um ein rein weißes Produkt zu erhalten, da eine den Kristallen anhaftende leicht gelbliche Färbung schwer zu entfernen ist. Sie

[illegible]

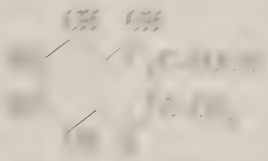
[illegible] g Substanz: [illegible] g CO_2, [illegible] g H_2O.

[illegible] g Substanz: [illegible] ccm N ([illegible]°, [illegible] mm).

[illegible] Berechnet: C = [illegible], H = [illegible], N = [illegible].

Gefunden: C = [illegible], H = [illegible], N = [illegible].

[illegible] 2-Methyl-[illegible]



[illegible] g 2-[illegible] wurden mit [illegible] ccm [illegible] Stunden auf [illegible]° [illegible]

[illegible]

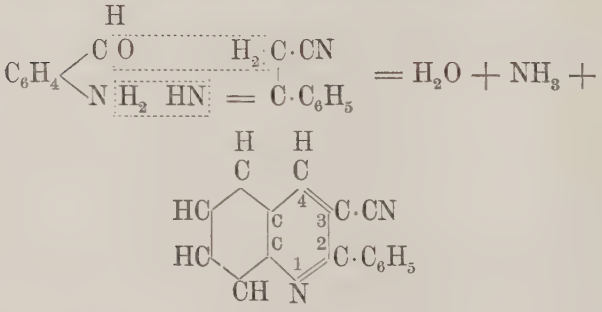
punkt 238°. Sie läßt sich aus 96% Alkohol — breite Nädelchen — oder aus Benzol — in Büscheln geordnete Lanzetten — umkristallisieren.

0,0951 g Substanz: 0,2454 g CO_2, 0,0436 g H_2O.
0,1184 g Substanz: 8,1 ccm N (22°, 758 mm).

$C_{11}H_9NO_2$. Berechnet: C = 70,58, H = 4,81, N = 7,48.
Gefunden: C = 70,38, H = 5,09, N = 7,69.

Das Amid als Zwischenprodukt konnte hier nicht nachgewiesen werden. Diese Säure ist bereits von Friedländer,[1]) Hantzsch,[2]) Claus und Steinik[3]) dargestellt worden, und zwar durch Verseifung des 2-Methyl-Chinolin-3-Carbonsäureäthylesters, erhalten durch Kondensation von o-Amidobenzaldehyd mit Acetessigester.

2.
Kondensation von o-Amidobenzaldehyd mit Benzoacetodinitril zu 2-Phenyl, 3-Cyanchinolin.



Als Kondensationsmittel wurde hier wie bei den durch Friedländer ausgeführten analogen Umsetzungen Natronlauge in Anwendung gebracht, nachdem Versuche, die Kondensation wie beim Acetodinitril ohne Konden-

[1]) Ber. 16, 1883.
[2]) Ber. 19, 37.
[3]) Ann. 282, 117.

sationsmittel durchzuführen, zu keinem Resultate geführt hatten. Gearbeitet wurde in absolut alkoholischer Lösung. Nachdem mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade, ebenso fünfstündiges Erhitzen im Einschlußrohr auf 120° negativen Erfolg zeigten — es konnte nach beiden Operationen absolut keine Umsetzung wahrgenommen werden —, führte fünfstündiges Erhitzen im Einschlußrohr auf 180° zum gewünschten Ziel. Die Lösung zeigte allerdings auch nach dieser Behandlung keine äußere Veränderung, auch war keine Kristallausscheidung eingetreten. Die Lösung wurde nun eingedampft, mit verdünnter Salzsäure in der Kälte digeriert, filtriert und das Filtrat mit Ammoniak neutralisiert. Nach einigem Stehen wurde der Niederschlag abgesaugt und getrocknet; er stellte so ein gelbes Pulver dar. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus 96%igem Alkohol wurden weiße Nadeln erhalten (Schmelzpunkt 193—194°), die das erwartete Cyanid vorstellten.

0,0931 g Substanz: 0,2845 g CO_2; 0,0387 g H_2O.

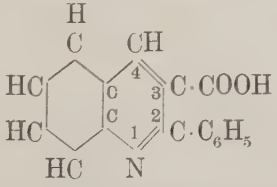
0,1050 g Substanz: 11,5 ccm N (21°, 757 mm).

$C_{16}H_{10}N_2$.

Berechnet: C = 83,47; H = 4,34; N = 12,17.

Gefunden: C = 83,34; H = 4,61; N = 12,36.

Verseifung von 2-Phenyl, 3-Cyanchinolin zu 2-Phenyl-3-Carbonsäure-Chinolin.



Das Cyanid wurde im Einschlußrohr mit konzentrierter Salzsäure fünf Stunden auf 180° erhitzt, die Salzsäure vertrieben und der Rückstand mit Ammoniak in der Kälte digeriert, filtriert und mit verdünnter Salzsäure

neutralisiert. Die Säure fiel in kleinen Nadeln aus, die aus wenig 95%igem Alkohol umkristallisiert wurden. Schmelzpunkt 230° unter Kohlensäureabspaltung. Aus der ammoniakalischen Lösung konnte mit Essigsäure 50% die freie Säure nicht gefällt werden. Auch hier hatte die Phenylgruppe den sauren Charakter verstärkt.

0,1202 g Substanz: 6,2 ccm N (19°, 753 mm).

$C_{15}H_{11}O_2$. Berechnet: N = 5,62. Gefunden: N = 5,84.

Amid hatte sich nicht gebildet. Infolge der schlechten Ausbeuten war es leider nicht möglich, weitere Untersuchungen vorzunehmen.

3.

Die Kondensation von o-Amidobenzaldehyd mit p-Toluacetodinitril zu 2-Tolyl, 3-Cyanchinolin konnte trotz vielfacher Versuche nicht erreicht werden. Selbst Erhitzen im Einschlußrohr bis auf 250° mit verschiedenen Kondensationsmitteln führte zu keinem Resultat, entweder gewann man die beiden Komponenten zurück oder es war teilweise oder vollkommene Verharzung eingetreten.

Es zeigte sich also bei der Kondensation von o-Amidobenzaldehyd mit Acetodinitril, Benzoacetodinitril und p-Toluacetodinitril dieselbe Erscheinung wie bei der Kondensation von o-Amidoacetophenon mit diesen drei Dinitrilen. Die Kondensation verläuft leicht mit Acetodinitril — Erhitzen auf 120° —, bei Benzoacetodinitril ist schon höhere Temperatur nötig — Erhitzen auf 180° —, das p-Toluacetodinitril endlich ist zu einer Kondensation mit o-Amidobenzaldehyd überhaupt nicht zu bringen. Der Eintritt der Phenyl- bezw. Tolylgruppe in das Dinitril übt also einen für die chemische Umsetzungsfähigkeit ungünstigen Einfluß auf das betreffende Dinitril aus. Dies trat im Verlauf vorliegender Arbeit oft in recht unangenehmer Weise in Erscheinung.

Spezialdruckerei für Dissertationen, Robert Noske, Borna-Leipzig.

Vorstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Geheimen Hofrats Professor Dr. Ernst v. Meyer im organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimen Hofrat Prof. Dr. **Ernst v. Meyer**

ebenso wie

Herrn Prof. Dr. **R. Freiherr v. Walther**

für die mir jederzeit erwiesene liebenswürdige und freundliche Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Heinrich Moritz Gustav Haensel, Königlich Sächsischer Staatsangehöriger und evangelisch-lutherischer Konfession, bin geboren am 4. Oktober 1877 zu Pirna a. d. Elbe als Sohn des Fabrikbesitzers und Königlich Sächsischen Kommerzienrats Heinrich Gustav Haensel und seiner Ehefrau Jerta, geb. Pienitz. Ich besuchte 4 Jahre die Bürgerschule, dann die Sexta bis Quarta des Progymnasiums der Realschule meiner Vaterstadt. Ostern 1891 trat ich in die Untertertia des Wettiner-Gymnasiums zu Dresden ein und bestand daselbst die Reifeprüfung im März 1897. Sommersemester 1897 bis Sommersemester 1898 war ich an der Technischen Hochschule zu Dresden immatrikuliert, davon 2 Semester beurlaubt, um meiner Militärpflicht als Einjährig-Freiwilliger im Königlich Sächsischen Karabinier-Regiment zu genügen. Wintersemester 1898/99 bis Sommersemester 1900 studierte ich an der Universität zu München; ich arbeitete die ersten 3 Semester im Laboratorium des Herrn Professors Dr. v. Bayer, das letzte Semester bei Herrn Professor Dr. Hilger. Wintersemester 1900/01 bezog ich die Universität zu Leipzig und arbeitete bei Herrn Professor Dr. Beckmann. Sommersemester 1901 ging ich wieder an die Universität zu München und arbeitete dort bis Sommersemester 1904 im Laboratorium des Herrn Professor Dr. Hilger. Während dieser Zeit bestand ich die beiden Verbandsprüfungen, die anorganische im Jahre 1901, die organische 1902. Nach Schluß des Sommersemesters 1904 übernahm ich die Leitung der Zweigfabrik

meines Vaters in Aussig (Böhmen) bis zum April 1907. Im Sommersemester 1907 begann ich die vorliegende Arbeit im Laboratorium des Herrn Professor Dr. E. v. Meyer der Technischen Hochschule zu Dresden. Die Arbeit wurde am Schluß des Sommersemesters 1908 beendet. Wintersemester 1908/09 wurde ich an der Universität zu Erlangen immatrikuliert und bestand dort am 19. Dezember 1908 die Doktorprüfung.